

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **11343168 A**

(43) Date of publication of application: **14 . 12 . 99**

(51) Int. Cl

C04B 35/195
H01L 21/68

(21) Application number: **10149384**

(22) Date of filing: **29 . 05 . 98**

(71) Applicant: **KYOCERA CORP**

(72) Inventor: **SECHI HIROHISA**
KOSAKA SHOJI

(54) **LOW THERMAL EXPANSION BLACK CERAMICS,
ITS PRODUCTION AND MEMBER FOR
SEMICONDUCTOR PRODUCING APPARATUS**

(57) Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain dense and black low thermal expansion ceramics having a low thermal expansion and almost free from pores.

SOLUTION: A powdery starting material having a compsn contg. ≈ 80 wt.% cordierite and, desirably, 1-20 wt.% (expressed in terms of oxide) rare earth element is fired at 1,000-1,400°C and ≈ 100 kg/cm² pressure in a

carbon atmosphere having ≤ 0.2 atm partial pressure of oxygen to obtain the objective dense and black low thermal expansion ceramics having $\leq 0.5\%$ porosity, in particular ≤ 5 μ m max. void diameter, 0.1-2.0 wt.% carbon content and $\leq 1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ coefft. of thermal expansion in the range of 10-40°C. This ceramics is particularly applied to light shielding members such as a blind for exposure and a lens barrel, a vacuum chuck for an exposure system and parts for a semiconductor producing apparatus such as a stage position measuring mirror.

COPYRIGHT: (C)1999,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-343168

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 4 B 35/195

C 0 4 B 35/16

A

H 0 1 L 21/68

H 0 1 L 21/68

N

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平10-149384
(22) 出願日 平成10年(1998) 5 月29日

(71) 出願人 000006633
京セラ株式会社
京都府京都市伏見区竹田烏羽殿町 6 番地
(72) 発明者 瀬知 啓久
鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株
式会社総合研究所内
(72) 発明者 高坂 祥二
鹿児島県国分市山下町 1 番 4 号 京セラ株
式会社総合研究所内

(54) 【発明の名称】 低熱膨張黒色セラミックス及びその製造方法、並びに半導体製造装置用部材

(57) 【要約】

【課題】 低熱膨張を有するとともに、気孔が少ない緻密質でかつ黒色の低熱膨張セラミックスを得る。

【解決手段】 コージェライトを 80 重量%以上、望ましくは希土類元素を酸化物換算で 1~20 重量%含有する組成の原料粉末を酸素分圧 0.2 気圧以下のカーボン雰囲気下で 1000℃~1400℃の温度で 100 kg/cm² 以上の加圧下で焼成し、気孔率が 0.5%以下、特に最大ポイド径 5 μm 以下、カーボン含有量 0.1~2.0 重量%、10~40℃における熱膨張係数 1×10⁻⁶/℃以下の緻密質黒色低熱膨張セラミックスを得、この緻密質黒色低熱膨張セラミックスを特に露光用ブラインドや鏡筒などの遮光性部材や、露光装置用真空チャック、ステージ位置測定ミラーなどの半導体製造装置用部品に適用する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 コージェライトを80重量%以上含有し、気孔率が0.5%以下、カーボン含有量0.1~2.0重量%、10~40℃における熱膨張係数 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とする低熱膨張黒色セラミックス。

【請求項2】 最大ボイド径が5 μm 以下である請求項1記載の低熱膨張黒色セラミックス。

【請求項3】 コージェライトを80重量%以上含有する原料粉末を、カーボン含有雰囲気にて酸素分圧0.2気圧以下、1000℃~1400℃の温度で100kg/cm²以上の加圧下で焼成することを特徴とする低熱膨張黒色セラミックスの製造方法。

【請求項4】 コージェライトを80重量%以上含有し、気孔率が0.5%以下、カーボン含有量0.1~2.0重量%、10~40℃における熱膨張係数 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の低熱膨張黒色セラミックスからなることを特徴とする半導体製造装置用部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、真空装置構造体、サセプタ、真空チャック、静電チャック、ラップ盤あるいは露光装置におけるステージや、ステージ位置測定用ミラー、あるいはそれらの支持部材、さらには半導体製造プロセスにおける各種治具などに適したコージェライトを主体とする低熱膨張黒色セラミックスとその製造方法、並びに半導体製造装置用部材に関する。

【0002】

【従来技術】 従来より、コージェライト系統結体は、低熱膨張のセラミックスとして知られており、フィルター、ハニカム、耐火物などに応用されている。このコージェライト系統結体は、一般には、コージェライト粉末、あるいはコージェライトを形成するMgO、Al₂O₃、SiO₂粉末を配合して、これに焼結助剤として、希土類元素酸化物や、SiO₂、CaO、MgOなどを添加し、所定形状に成形後、1000~1400℃の温度で焼成することによって作製される（特公昭57-3629号、特開平2-229760号）。

【0003】 一方、LSIなどの半導体装置の製造工程において、シリコンウエハに配線を形成する工程において、ウエハを支持または保持するためのサセプタ、真空チャック、静電チャックやラップ盤、絶縁リングとしてあるいはその他の治具等として、これまでアルミナや窒化珪素が比較的安価で、化学的にも安定であるため広く用いられている。また、露光装置のXYテーブル等としても従来よりアルミナや窒化珪素などのセラミックスも用いられている。

【0004】 また、最近では、コージェライト等の低熱膨張セラミックスを半導体製造装置用部品として応用することが特開平1-191422号や特公平6-976

75号にて提案されている。特開平1-191422号によれば、X線マスクにおけるマスク基板に接着する補強リングとして、SiO₂、インバーなどに加え、コージェライトによって形成シメンブレンの応力を制御することが提案されている。また、特公平6-97675号では、ウエハを載置する静電チャック用基盤としてアルミナやコージェライト系統結体を使用することが提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 近年、LSIなどにおける高集積化に伴い、回路の微細化が急速に進められ、その線幅もサブミクロンオーダーのレベルまで高精密化しつつある。そしてSiウエハに高精密回路を形成するための露光装置に対して高い精度が要求され、たとえば露光装置のステージ用部材においては100nm（0.1 μm ）以下の位置決め精度が要求され、露光の位置合わせ誤差が製品の品質向上や歩留まり向上に大きな影響を及ぼしているのが現状である。

【0006】 半導体製造装置用として一般に用いられてきたアルミナ、窒化珪素などのセラミックスは、金属に比べて熱膨張率が小さいものの、10~40℃の熱膨張率はそれぞれ $5.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 、 $1.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ であり、雰囲気温度が0.1℃変化すると数100nm（0.1 μm ）の変形が発生することになり、露光等の精密な工程ではこの変化が大きな問題となり、従来のセラミックスでは精度が低く、生産性の低下をもたらしている。

【0007】 これに対して、コージェライト系統結体は、熱膨張率が $0.2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 程度と、アルミナや窒化珪素に比較して熱膨張率が低く、上記のような露光精度に対する問題はある程度解決される。ところが、従来のコージェライトは緻密化が難しく、ボイドの多いものしか得られていない。そのため、露光装置の位置測定用ミラーや表面コーティングが必要な部材のように表面の平滑性が必要となる場合には、ボイド等の凹凸の存在は測距用レーザーの乱反射の原因となり、位置測定に致命的な問題となっていた。このようなボイドは、部材自体の相対密度が低いことによって引き起こされるものであることから、これらの部材に対しては材料の緻密性が要求されている。また、露光装置における鏡筒など、部材によっては遮光性が要求されることから黒色の部材が要求されている。

【0008】 従って、本発明は、それ自体低熱膨張を有するとともに、ボイドの少ない緻密質の黒色の低熱膨張セラミックスとその製造方法を提供することを目的とするものである。また、本発明は、ステージ位置測定用ミラーをはじめとする表面コーティングが必要な部材の表面平滑性に優れた、緻密質な半導体製造装置用部材を提供することを目的とするものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記課題に対し鋭意研究を重ねた結果、コーゼライトを主成分とする粉末を用いて焼成する際に、所定のカーボン雰囲気下で加圧焼成を行うことにより、低熱膨張特性を阻害することなく相対密度を高め、焼結体中のボイドを低減させることができることを見だし、本発明に至った。

【0010】即ち、本発明の低熱膨張黒色セラミックスは、コーゼライトを80重量%以上の割合で含有し、気孔率が0.5%以下、カーボン含有量0.1~2.0重量%、10~40℃における熱膨張係数 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下であることを特徴とするものであり、さらには最大ボイド径が $5 \mu\text{m}$ 以下であることを特徴とするものである。

【0011】また、かかるセラミックスの製造方法として、コーゼライトを80重量%以上の割合で含有する原料粉末を、カーボン含有雰囲気にて酸素分圧0.2気圧以下、1000℃~1400℃の温度で100kg/cm²以上の加圧下で焼成することを特徴とするものである。

【0012】さらに、本発明の半導体製造装置用部材は、コーゼライトを80重量%以上の割合で含有し、気孔率が0.5%以下、カーボン含有量0.1~2.0重量%、10~40℃における熱膨張係数 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の低熱膨張黒色セラミックスからなることを特徴とするものである。

【0013】

【発明の実施の形態】本発明の低熱膨張セラミックスは、一般式 $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ で表されるコーゼライトの複合酸化物を主体とするものである。このコーゼライト結晶は、平均粒径が1~10 μm の結晶粒子として存在する。このコーゼライトは、焼結体中に80重量%以上、特に85重量%以上の割合で存在する。

【0014】また、この焼結体中には、副成分として希土類元素を酸化物換算で20重量%以下、特に1~15重量%の割合で含有することが望ましい。コーゼライトが100重量%であっても、緻密化が可能であるが、その焼成温度が高く、その焼成可能温度領域が $\pm 5^{\circ}\text{C}$ と非常に狭いために量産には不向きである。これに対して、希土類元素を1重量%以上含有すると、焼成時にコーゼライトの成分と反応し、液相を生成することから焼結性を高める作用が発揮され、低温焼成化とともに、焼成可能温度領域を $\pm 25^{\circ}\text{C}$ 程度まで広げることができるために量産性を高めることができる。但し、希土類元素量が20重量%を越えると熱膨張係数が大きくなり、 $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の特性が達成できない。

【0015】なお、セラミックス中に含有される希土類元素としては、Y、Yb、Lu、Er、Ce、Nd、Sm等が挙げられ、これらの中でも安価に入手できる点で、Y、Ybが好適に含まれる。

【0016】また、本発明のセラミックスは、カーボンを全量中に0.1~2.0重量%、特に0.5~1.5重量%の割合で含有することにより、黒色化していることが特徴である。このカーボン量が0.1重量%よりも少ないと十分な黒色化が達成されず、2.0重量%よりも多いと、緻密体の熱膨張係数が $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ を超えてしまい目的に適合しない。

【0017】さらに、本発明のセラミックスは、気孔率が0.5%以下、特に0.1%以下、さらには0.08%以下、10~40℃における熱膨張係数 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、特に $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の緻密、且つ低熱膨張特性を有するものである。これにより、セラミックス表面を研磨加工したり、コーティングを施す場合において優れた平滑性に優れた表面を形成することができる。なお、優れた表面平滑性を達成する上では、セラミックスの最大ボイド径が $5 \mu\text{m}$ 以下、特に $4.5 \mu\text{m}$ 以下であることが望ましい。

【0018】またさらに、本発明のセラミックスにおいては、コーゼライト結晶の粒界は、希土類元素とSiを含有する、 $\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{RE}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ などの結晶相が析出されることが望ましい。このような結晶相の析出によって、ヤング率などの機械的特性を効用できる点から望ましい。

【0019】なお、かかる低熱膨張黒色セラミックスにおいては、気孔率が0.5%以下、最大ボイド径 $5 \mu\text{m}$ 以下、10~40℃における熱膨張係数 $1 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の特性を満足することを条件に、上記のコーゼライト成分および希土類元素化合物以外に、製造上の不可避の不純物や、焼結性や特性向上のために、例えば、W、Mo、Ni、Fe、Zr、Sr等の単独またはそれらの化合物などの他の成分を含有してもよい。

【0020】上記のようなセラミックスを作製するには、平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下のコーゼライト粉末80~99重量%、特に85~95重量%に対して、適宜、平均粒径が $10 \mu\text{m}$ 以下の希土類元素酸化物粉末を20重量%以下、特に1~15重量%、さらにはカーボン粉末を適量添加し、ボールミルなどにより十分に混合する。

【0021】その後、この混合物を所望の成形手段、例えば、金型プレス、冷間静水圧プレス、射出成形、押出し成形等により任意の形状に成形するか、または混合粉末を型内に充填して焼成する。

【0022】焼成は、酸素分圧0.2気圧以下、好ましくは0.1気圧以下、カーボンを含有する雰囲気中で100kg/cm²以上、特に150kg/cm²以上の加圧下で、1000~1400℃、特に1100~1350℃の温度範囲で焼成する。

【0023】この時の焼成温度が1000℃よりも低い、あるいは圧力が100kg/cm²よりも低いと、気孔率0.5%以下まで緻密化することができず、14

00℃を越えると試料の一部が熔融してしまう。

【0024】また、加圧焼成中の酸素分圧が0.1気圧を超えると、成形体中のカーボンが酸素と反応して系外に放出されるために、混合粉末中にカーボン粉末を添加混合してもセラミックス中のカーボン含有量を0.1重量%以上に残存させることは困難であり、黒色に着色することができないためである。また、カーボン含有量が2.0重量%以上となる雰囲気では、緻密体の熱膨張係数が大きくなる。

【0025】カーボン含有雰囲気は、混合粉末中にカーボンを添加して酸素分圧0.1気圧以下に維持するか、粉末または成形体をカーボン製型内にて加圧焼成するか、または成形体をカーボン粉末中に埋め込んで焼成すればよく、雰囲気としては、窒素、アルゴン、CO/C₂O₂混合ガスを流しながら焼成すればよい。このような低酸素分圧のカーボン雰囲気中で焼成することにより、カーボンを成形体中に残存、あるいはカーボンを系外から成形体内に侵入させることができる。

【0026】本発明によれば、上記の製造方法によって、最終的に、相対密度99.5%以上、即ち、気孔率が0.5%以下、特に0.1%以下、さらには0.08%以下、最大ボイド径5μm以下、特に4.5μm以下、熱膨張係数が $1.0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下、特に $0.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ 以下の緻密質の黒色低熱膨張のセラミックスを作製することができる。

【0027】そして、かかる緻密質黒色低熱膨張セラミックスは、半導体集積回路素子を製造する際に用いられる真空装置構造体、サセプタ、真空チャック、静電チャック、ラップ盤あるいは露光装置におけるステージや、ステージ位置測定用ミラー、あるいはそれらの支持部材、さらには半導体製造プロセスにおける各種治具などに好適に使用される。特に、そのセラミック表面に、コ*

*ーティングが施されるような部材並びに遮光性が要求される部材、例えば、露光装置用鏡筒、遮光板等に最も好適に使用される。

【0028】セラミックスの表面に施されるコーティングとしては、TiN、Al、ダイヤモンド、ダイヤモンドライクカーボン(DLC)等が0.1~10μmの膜厚で被覆される。このようなコーティングが施される部材においては、気孔率が0.1%以下であることが必要であり、気孔率が0.1%を越えると均質なコーティング膜が形成されず、半導体製造装置用部材に適さないためである。好適には、最大ボイド径が5μm以下、特に4.5μm以下が望ましい。

【0029】

【実施例】純度99%以上、平均粒径が3μmのコージエライト粉末に対して、平均粒径が1μmのY₂O₃、Yb₂O₃、Er₂O₃、CeO₂の各希土類元素酸化物粉末を表1、表2に示す割合で調合後、ボールミルで24時間混合した。そして、この混合粉末をプレス成形した後、この成形体をカーボン粉末中に埋めて、表1、表2の酸素分圧のAr気流中で、表1、表2の圧力、温度でホットプレス焼成して、種々の焼結体を作製した。

【0030】得られた焼結体に対してアルキメデス法によって相対密度を測定しその結果から気孔率を算出し表1、表2に示し、さらに電子顕微鏡写真から、倍率200倍で任意の10点の組織を観察し、最大ボイド径を測定した。また、得られたセラミックスを研磨し、3×4×15mmの大きさに研削加工し、このセラミックスの10~40℃までの熱膨張係数を測定した。結果は表1、表2に示した。

【0031】

【表1】

試料 No.	組 成 (重量%)		焼成 温度 (°C)	O ₂ 分圧 (atm)	圧力 (kg/cm ²)	気孔率 (%)	最大 ポイド径 (μm)	熱膨張率 ×10 ⁻⁶ (/°C)	呈色	カーボン 含有量 (wt%)
	コージェライト	RE ₂ O ₃								
1	90	Y ₂ O ₃ 10	1350	0.01	300	0.09	4.0	0.3	黒色	1.1
2	90	Yb ₂ O ₃ 10	1350	0.01	300	0.01	2.0	0.2	黒色	1.9
3	90	Er ₂ O ₃ 10	1350	0.01	300	0.02	2.7	0.3	黒色	2.0
4	90	CeO ₂ 10	1350	0.01	300	0.03	2.9	0.4	黒色	1.9
5	90	Y ₂ O ₃ 10	1350	0.02	300	0.05	3.7	0.3	黒色	1.8
6	90	Y ₂ O ₃ 10	1350	0.03	300	0.04	3.5	0.3	黒色	1.7
7	90	Y ₂ O ₃ 10	1350	0.04	300	0.02	2.5	0.3	黒色	1.5
8	90	Y ₂ O ₃ 10	1350	0.05	300	0.05	4.0	0.3	黒色	1.0
9	90	Yb ₂ O ₃ 10	1350	0.05	300	0.05	3.8	0.2	黒色	1.0
10	90	Er ₂ O ₃ 10	1350	0.05	300	0.06	4.1	0.3	黒色	1.0
11	90	CeO ₂ 10	1350	0.05	300	0.05	4.2	0.4	黒色	1.1
12	90	Y ₂ O ₃ 10	1350	0.10	300	0.08	4.0	0.3	黒色	1.0
13	90	Yb ₂ O ₃ 10	1350	0.10	300	0.07	3.8	0.2	黒色	1.2
14	90	Er ₂ O ₃ 10	1350	0.10	300	0.08	4.1	0.3	黒色	1.1
15	90	CeO ₂ 10	1350	0.10	300	0.09	4.2	0.4	黒色	1.0
16	90	Y ₂ O ₃ 10	1350	0.20	300	0.09	4.0	0.3	黒色	0.2
* 17	90	Y ₂ O ₃ 10	1350	0.30	300	0.08	4.1	0.4	白色	0.05
* 18	90	Y ₂ O ₃ 10	900	0.05	300	2.05	10.0	0.3	黒色	1.0
19	90	Y ₂ O ₃ 10	1000	0.05	300	0.09	5.0	0.3	黒色	0.8
20	90	Y ₂ O ₃ 10	1100	0.05	300	0.08	4.5	0.3	黒色	0.8
21	90	Y ₂ O ₃ 10	1400	0.05	300	0.04	3.5	0.3	黒色	0.8

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0032】

【表2】

試料 No.	組 成 (重量%)		焼成 温度 (°C)	O ₂ 分圧 (atm)	圧力 (kg/cm ²)	気孔率 (%)	最大 ポイド径 (μm)	熱膨張率 ×10 ⁻⁶ (/°C)	呈色	カーボン 含有量 (wt%)
	コージェライト	RE ₂ O ₃								
* 22	90	Y ₂ O ₃ 10	1350	0.05	50	2.12	12.0	0.3	黒色	0.8
23	90	Y ₂ O ₃ 10	1350	0.05	100	0.06	5.0	0.3	黒色	1.0
24	90	Y ₂ O ₃ 10	1350	0.05	300	0.02	3.0	0.3	黒色	1.2
25	90	Y ₂ O ₃ 10	1350	0.05	500	0.01	2.0	0.3	黒色	1.4
26	100	—	1350	0.05	300	0.11	3.8	0.2	黒色	0.9
27	99	Y ₂ O ₃ 1	1350	0.05	300	0.07	3.7	0.2	黒色	1.1
28	95	Y ₂ O ₃ 5	1350	0.05	300	0.07	3.7	0.3	黒色	1.2
29	86	Y ₂ O ₃ 14	1350	0.05	300	0.07	3.6	0.5	黒色	1.1
30	80	Y ₂ O ₃ 20	1350	0.05	300	0.05	3.5	0.9	黒色	1.0
* 31	75	Y ₂ O ₃ 25	1350	0.05	300	0.02	2.8	1.3	黒色	2.0

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0033】表1、表2の結果から、本発明に基づき、コージェライトを80重量%以上、希土類元素を酸化物換算で1～20重量%含有する原料粉末を、酸素分圧0.1気圧以下のカーボン雰囲気で1000℃～1400℃の温度で100kg/cm²以上の加圧下で焼成することにより、気孔率の低減化および黒色化を図ることができた。

【0034】しかし、酸素分圧の高い試料No. 17ではカーボン量を0.1重量%以上とすることができず、黒色化できなかった。また、焼成温度が1000℃よりも低い試料No. 15では、気孔率を0.5%以下にすることができず、さらに、焼成時の加圧が100kg/cm²未満の試料No. 22は、気孔率が0.5%を越え緻密化できなかった。また、希土類元素酸化物の添加量が20重量%より多い試料No. 31は、熱膨張係数が1.0×10⁻⁶/℃を超え、1重量%未満の試料No. 26で *

*は、特性上は問題ないものの、焼成可能温度領域は±5℃と非常に狭いものであった。

【0035】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明の低熱膨張着色セラミックスは、コージェライトの優れた低熱膨張特性を維持しつつ、ポイド率、即ち、相対密度を高めることができるとともに、黒色化を図ることができた。その結果、この低熱膨張セラミックスを高微細な回路を形成するためのウエハに露光処理を行うなどの半導体製造装置用部品、例えば、露光装置用真空チャック、ステージ用ミラーなどとして用いることにより、雰囲気温度変化に対しても寸法の変化がなく、また、部品表面の平滑性を向上させることができ、さらには遮光性を有することから、優れた精度が得られ、半導体素子製造の品質と量産性を高めることができる。